

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF ELECTION

(PCT Rule 61.2)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

Commissioner
 US Department of Commerce
 United States Patent and Trademark
 Office, PCT
 2011 South Clark Place Room
 CP2/5C24
 Arlington, VA 22202
 ETATS-UNIS D'AMERIQUE

in its capacity as elected Office

Date of mailing (day/month/year) 06 June 2001 (06.06.01)	
International application No. PCT/JP00/05738	Applicant's or agent's file reference AP990802PCT
International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	Priority date (day/month/year) 27 August 1999 (27.08.99)
Applicant KOMIYA, Satoshi et al	

1. The designated Office is hereby notified of its election made:

☒ in the demand filed with the International Preliminary Examining Authority on:
 22 March 2001 (22.03.01)

☐ in a notice effecting later election filed with the International Bureau on:

2. The election ☒ was
☐ was not

made before the expiration of 19 months from the priority date or, where Rule 32 applies, within the time limit under Rule 32.2(b).

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Antonia Muller Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	--

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHOBAYASHI, Masayuki
Ikebukuro City Heights 701
18-34, Minamiikebukuro 3-chome
Toshima-ku
Tokyo 171-0022
JAPON

Date of mailing (day/month/year) 30 octobre 2001 (30.10.01)	IMPORTANT NOTIFICATION
Applicant's or agent's file reference AP990802PCT	
International application No. PCT/JP00/05738	International filing date (day/month/year) 25 août 2000 (25.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address SHOBAYASHI, Masayuki Ikebukuro City Heights 701 18-34, Minamiikebukuro 3-chome Toshima-ku Tokyo 171-0022 Japan	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address	State of Nationality	State of Residence
	Telephone No.	
	Facsimile No.	
	Teleprinter No.	

3. Further observations, if necessary:

The agent identified in Box 1 has renounced his appointment.

4. A copy of this notification has been sent to:

<input checked="" type="checkbox"/> the receiving Office	<input type="checkbox"/> the designated Offices concerned
<input type="checkbox"/> the International Searching Authority	<input checked="" type="checkbox"/> the elected Offices concerned
<input checked="" type="checkbox"/> the International Preliminary Examining Authority	<input type="checkbox"/> other:

The International Bureau of WIPO 34, chemin des Colombettes 1211 Geneva 20, Switzerland Facsimile No.: (41-22) 740.14.35	Authorized officer Susumu KUBO Telephone No.: (41-22) 338.83.38
---	---

PATENT COOPERATION TREATY

PCT

NOTIFICATION OF THE RECORDING
OF A CHANGE(PCT Rule 92bis.1 and
Administrative Instructions, Section 422)

From the INTERNATIONAL BUREAU

To:

SHOBAYASHI, Masayuki
Ikebukuro City Heights 701
18-34, Minamiikebukuro 3-chome
Toshima-ku
Tokyo 171-0022
JAPONDate of mailing (day/month/year)
30 octobre 2001 (30.10.01)Applicant's or agent's file reference
AP990802PCT

IMPORTANT NOTIFICATION

International application No.
PCT/JP00/05738International filing date (day/month/year)
25 août 2000 (25.08.00)

1. The following indications appeared on record concerning:

☐ the applicant ☐ the inventor ☒ the agent ☐ the common representative

Name and Address

SHOBAYASHI, Masayuki
Ikebukuro City Heights 701
18-34, Minamiikebukuro 3-chome
Toshima-ku
Tokyo 171-0022
Japan

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

2. The International Bureau hereby notifies the applicant that the following change has been recorded concerning:

☒ the person ☐ the name ☐ the address ☐ the nationality ☐ the residence

Name and Address

State of Nationality

State of Residence

Telephone No.

Facsimile No.

Teleprinter No.

3. Further observations, if necessary:

The agent identified in Box 1 has renounced his appointment.

4. A copy of this notification has been sent to:

☒ the receiving Office ☐ the designated Offices concerned
☐ the International Searching Authority ☒ the elected Offices concerned
☒ the International Preliminary Examining Authority ☐ other:The International Bureau of WIPO
34, chemin des Colombettes
1211 Geneva 20, Switzerland

Facsimile No.: (41-22) 740.14.35

Authorized officer

Susumu KUBO

Telephone No.: (41-22) 338.83.38

INTERNATIONAL PRELIMINARY EXAMINATION REPORT

(PCT Article 36 and Rule 70)

Applicant's or agent's file reference AP990802PCT	FOR FURTHER ACTION See Notification of Transmittal of International Preliminary Examination Report (Form PCT/IPEA/416)	
International application No. PCT/JP00/05738	International filing date (day/month/year) 25 August 2000 (25.08.00)	Priority date (day/month/year) 27 August 1999 (27.08.99)
International Patent Classification (IPC) or national classification and IPC C30B 29/06, 15/04		
Applicant KOMATSU DENSHI KINZOKU KABUSHIKI KAISHA		

1. This international preliminary examination report has been prepared by this International Preliminary Examining Authority and is transmitted to the applicant according to Article 36.
2. This REPORT consists of a total of 5 sheets, including this cover sheet.
- ☐ This report is also accompanied by ANNEXES, i.e., sheets of the description, claims and/or drawings which have been amended and are the basis for this report and/or sheets containing rectifications made before this Authority (see Rule 70.16 and Section 607 of the Administrative Instructions under the PCT).

These annexes consist of a total of _____ sheets.

3. This report contains indications relating to the following items:

- I ☒ Basis of the report
- II ☐ Priority
- III ☐ Non-establishment of opinion with regard to novelty, inventive step and industrial applicability
- IV ☐ Lack of unity of invention
- V ☒ Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement
- VI ☐ Certain documents cited
- VII ☐ Certain defects in the international application
- VIII ☐ Certain observations on the international application

Date of submission of the demand 22 March 2001 (22.03.01)	Date of completion of this report 24 August 2001 (24.08.2001)
Name and mailing address of the IPEA/JP	Authorized officer
Facsimile No.	Telephone No.

I. Basis of the report**1. With regard to the elements of the international application:***

- ☒ the international application as originally filed
- ☐ the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the claims:
pages _____, as originally filed
pages _____, as amended (together with any statement under Article 19
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the drawings:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____
- ☐ the sequence listing part of the description:
pages _____, as originally filed
pages _____, filed with the demand
pages _____, filed with the letter of _____

2. With regard to the language, all the elements marked above were available or furnished to this Authority in the language in which the international application was filed, unless otherwise indicated under this item.

These elements were available or furnished to this Authority in the following language _____ which is:

- ☐ the language of a translation furnished for the purposes of international search (under Rule 23.1(b)).
- ☐ the language of publication of the international application (under Rule 48.3(b)).
- ☐ the language of the translation furnished for the purposes of international preliminary examination (under Rule 55.2 and/or 55.3).

3. With regard to any nucleotide and/or amino acid sequence disclosed in the international application, the international preliminary examination was carried out on the basis of the sequence listing:

- ☐ contained in the international application in written form.
- ☐ filed together with the international application in computer readable form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in written form.
- ☐ furnished subsequently to this Authority in computer readable form.
- ☐ The statement that the subsequently furnished written sequence listing does not go beyond the disclosure in the international application as filed has been furnished.
- ☐ The statement that the information recorded in computer readable form is identical to the written sequence listing has been furnished.

4. ☐ The amendments have resulted in the cancellation of:

- ☐ the description, pages _____
- ☐ the claims, Nos. _____
- ☐ the drawings, sheets/fig _____

5. ☐ This report has been established as if (some of) the amendments had not been made, since they have been considered to go beyond the disclosure as filed, as indicated in the Supplemental Box (Rule 70.2(c)).**

* Replacement sheets which have been furnished to the receiving Office in response to an invitation under Article 14 are referred to in this report as "originally filed" and are not annexed to this report since they do not contain amendments (Rule 70.16 and 70.17).

** Any replacement sheet containing such amendments must be referred to under item 1 and annexed to this report.

V. Reasoned statement under Article 35(2) with regard to novelty, inventive step or industrial applicability; citations and explanations supporting such statement**1. Statement**

Novelty (N)	Claims	6-8	YES
	Claims	1-5	NO
Inventive step (IS)	Claims		YES
	Claims	1-8	NO
Industrial applicability (IA)	Claims	1-8	YES
	Claims		NO

2. Citations and explanations

Document 1: US, 5935320, A (Wacker Siltronic Gesellschaft für Halbleitermaterialien AG), 10 August 1999

Document 2: EP, 0915502, A2 (Shin-etsu Handotai Co., Ltd.), 12 May 1999

(Claims 1-3 and 5)

The inventions set forth in Claims 1-3 and 5 are not novel over Document 1 cited in the international search report. Silicon wafers described in Claims 1-3 and 5 are disclosed in Document 1, Claims 2 and 4, column 4, lines 18-38, and column 5, lines 1-57.

The silicon wafers disclosed in Document 1 are doped with nitrogen at $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ or more and thus have a nitrogen concentration within the range specified in Claims 1-2. Use of silicon wafers in semiconductor devices is known art; and since they are heat treated in an atmosphere of hydrogen or argon, the silicon wafers disclosed in Document 1 must be silicon wafers heat-treated under non-oxidizing conditions for use in device fabrication.

(Claim 4)

The invention set forth in Claim 4 is not novel over Document 1 cited in the international search report. The

method for making a silicon ingot described in Claim 4 is disclosed in Document 1, Claims 2 and 4, column 4, lines 18-38, and column 5, lines 1-57.

(Claim 6)

The invention set forth in Claim 6 does not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 cited in the international search report.

In Document 1, the electric breakdown voltage of the oxide layer applied to the surface of the nitrogen-doped silicon wafer is evaluated, and the quantity of nitrogen used for doping a silicon wafer disclosed in Document 1 is adjusted in the light of the electrical properties thereof. TZDB or TDDB tests with the construction of a MOS capacitor are widely used for evaluating the properties of silicon wafers (see, e.g., Document 2), and these evaluation procedures are procedures for evaluating electrical properties by measuring "hypothetical element service life".

Therefore, a person skilled in the art could easily apply a widely-used procedure for evaluating electrical properties by measuring "hypothetical element service life" to a silicon wafer disclosed in Document 1 wherein the quantity of nitrogen doping is adjusted taking into consideration the electrical properties thereof.

Claims 7 and 8

The inventions set forth in Claims 7 and 8 do not involve an inventive step in the light of Documents 1 and 2 cited in the international search report.

It is obvious that wafers which have satisfactory electrical properties are used in devices and wafers which do not have satisfactory electrical properties are not used in devices; therefore, evaluation of the electrical breakdown voltage of a nitrogen-doped silicon wafer

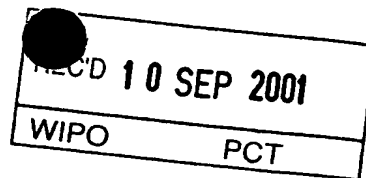
disclosed in Document 1 will naturally be followed by "assessment of whether or not this silicon wafer can be used as a wafer for fabricating a semiconductor device". TZDB or TDDB tests with the construction of a MOS capacitor are widely used for evaluating the properties of silicon wafers (see, e.g., Document 2), and these evaluation procedures are procedures for evaluating electrical properties by measuring "hypothetical element service life".

Therefore, a person skilled in the art could easily apply a widely-used procedure such as a TDDB test for evaluating electrical properties by measuring "hypothetical element service life" as a procedure for evaluating the electrical breakdown voltage of a nitrogen-doped silicon wafer disclosed in Document 1.

PCT

国際予備審査報告

(法第12条、法施行規則第56条)
(PCT36条及びPCT規則70)



出願人又は代理人 の書類記号 AP990802PCT	今後の手続きについては、国際予備審査報告の送付通知(様式PCT/ IPEA/416)を参照すること。		
国際出願番号 PCT/JP00/05738	国際出願日 (日.月.年) 25.08.00	優先日 (日.月.年) 27.08.99	
国際特許分類(IPC) Int. Cl. 7 C30B29/06, C30B15/04			
出願人(氏名又は名称) コマツ電子金属株式会社			

1. 国際予備審査機関が作成したこの国際予備審査報告を法施行規則第57条(PCT36条)の規定に従い送付する。
2. この国際予備審査報告は、この表紙を含めて全部で <u>4</u> ページからなる。 <input type="checkbox"/> この国際予備審査報告には、附属書類、つまり補正されて、この報告の基礎とされた及び/又はこの国際予備審査機関に対してした訂正を含む明細書、請求の範囲及び/又は図面も添付されている。 (PCT規則70.16及びPCT実施細則第607号参照) この附属書類は、全部で _____ ページである。
3. この国際予備審査報告は、次の内容を含む。 I <input checked="" type="checkbox"/> 国際予備審査報告の基礎 II <input type="checkbox"/> 優先権 III <input type="checkbox"/> 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての国際予備審査報告の不作成 IV <input type="checkbox"/> 発明の単一性の欠如 V <input checked="" type="checkbox"/> PCT35条(2)に規定する新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての見解、それを裏付けるための文献及び説明 VI <input type="checkbox"/> ある種の引用文献 VII <input type="checkbox"/> 国際出願の不備 VIII <input type="checkbox"/> 国際出願に対する意見

国際予備審査の請求書を受理した日 22.03.01	国際予備審査報告を作成した日 24.08.01		
名称及びあて先 日本国特許庁(IPEA/JP) 郵便番号100-8915 東京都千代田区霞が関三丁目4番3号	特許庁審査官(権限のある職員) 三崎 仁	4G	2927
電話番号 03-3581-1101 内線 3416			

I. 国際予備審査報告の基礎

1. この国際予備審査報告は下記の出願書類に基づいて作成された。(法第6条(PCT14条)の規定に基づく命令に
応答するために提出された差し替え用紙は、この報告書において「出願時」とし、本報告書には添付しない。
PCT規則70.16, 70.17)

☒ 出願時の国際出願書類

- ☐ 明細書 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 請求の範囲 第 _____ 項、 出願時に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 PCT19条の規定に基づき補正されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
請求の範囲 第 _____ 項、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 図面 第 _____ ページ/図、 出願時に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
図面 第 _____ ページ/図、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの
- ☐ 明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 出願時に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 国際予備審査の請求書と共に提出されたもの
明細書の配列表の部分 第 _____ ページ、 _____ 付の書簡と共に提出されたもの

2. 上記の出願書類の言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願の言語である。

上記の書類は、下記の言語である _____ 語である。

- ☐ 国際調査のために提出されたPCT規則23.1(b)にいう翻訳文の言語
☐ PCT規則48.3(b)にいう国際公開の言語
☐ 国際予備審査のために提出されたPCT規則55.2または55.3にいう翻訳文の言語
3. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際予備審査報告を行った。

- ☐ この国際出願に含まれる書面による配列表
☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出された書面による配列表
☐ 出願後に、この国際予備審査(または調査)機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表
☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった
☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記録した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

4. 補正により、下記の書類が削除された。

- ☐ 明細書 第 _____ ページ
☐ 請求の範囲 第 _____ 項
☐ 図面 図面の第 _____ ページ/図

5. ☐ この国際予備審査報告は、補充欄に示したように、補正が出願時における開示の範囲を越えてされたものと認められるので、その補正がされなかったものとして作成した。(PCT規則70.2(c) この補正を含む差し替え用紙は上記1.における判断の際に考慮しなければならず、本報告に添付する。)

V. 新規性、進歩性又は産業上の利用可能性についての法第12条(PCT35条(2))に定める見解、それを裏付ける文献及び説明

1. 見解

新規性 (N)	請求の範囲	6-8	有
	請求の範囲	1-5	無
進歩性 (IS)	請求の範囲		有
	請求の範囲	1-8	無
産業上の利用可能性 (IA)	請求の範囲	1-8	有
	請求の範囲		無

2. 文献及び説明 (PCT規則70.7)

文献1: US 5935320 A (WACKER SILTRONIC GESELLSCHAFT FÜR HALBLEITERMATERIALIEN AG) 10. 8月. 1999

文献2: EP 0915502 A2 (SHIN-ETSU HANDOTAI CO., LTD) 12. 5月. 1999

(請求の範囲1-3, 5)

請求の範囲1-3, 5に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有しない。請求の範囲1-3, 5に記載されたシリコンウエハは、文献1の請求項2、4、第4欄第18-38行、第5欄第1-57行に開示されている。

文献1に記載されたシリコンウエハには $1 \times 10^{14}/\text{cm}^3$ 以上の窒素がドーピングされているから、請求の範囲1-2の窒素濃度範囲を満たしている。シリコンウエハを半導体デバイスに用いることは周知の技術であり、かつ水素又はアルゴン雰囲気中で熱処理が行われているから、文献1記載のシリコンウエハは、デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハに他ならない。

(請求の範囲4)

請求の範囲4に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1から新規性を有しない。請求の範囲4に記載されたシリコンインゴットを製造させる方法は、文献1の請求項2、4、第4欄第18-38行、第5欄第1-57行に開示されている。

(請求の範囲6)

請求の範囲6に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び2より進歩性を有しない。

文献1において、窒素をドーピングしたシリコンウエハの表面に適用した酸化物層の電気破壊電圧を評価していることから、文献1記載のシリコンウエハは、電気特性を考慮して窒素のドーピング量が調整されている。そして、シリコンウエハの電気特性の評価方法として、MOSキャパシタを作製するTZDBまたはTDDDB試験法が広く用いられており(例えば、文献2参照)、これらの評価方法は「仮想的な素子寿命」を計測する電気特性評価方法である。

したがって、電気特性を考慮して窒素のドーピング量が調整されている文献1記載のシリコンウエハに、広く用いられている「仮想的な素子寿命」を計測する電気特性の評価方法を用いることは、当業者が容易になし得ることである。

(請求の範囲7-8)

請求の範囲7-8に記載された発明は、国際調査報告で引用された文献1及び2より進歩性を有しない。

補充欄 (いずれかの欄の大きさが足りない場合に使用すること)

第 V 欄の続き

電気特性の良好なウエハをデバイスに用い、電気特性が良好でないウエハをデバイスに使用しないことは当然のことであるから、文献1において、窒素をドーピングしたシリコンウエハの電気破壊電圧を評価した後、そのシリコンウエハが「半導体デバイス製造用のウエハとして使用できるか否かの判定」は、当然行われている。そして、シリコンウエハの電気特性の評価方法として、MOSキャパシタを作製するTZDBまたはTDDB試験法が広く用いられており（例えば、文献2参照）、これらの評価方法は「仮想的な素子寿命」を計測する電気特性評価方法である。

したがって、文献1記載に記載された窒素をドーピングしたシリコンウエハの電気破壊電圧評価方法として、広く用いられているTDDB試験法などの「仮想的な素子寿命」を計測する電気特性の評価方法を用いることは、当業者が容易になし得ることである。

PCT

国際調査報告

(法8条、法施行規則第40、41条)
[PCT18条、PCT規則43、44]

出願人又は代理人 の書類記号 AP990802PCT	今後の手続きについては、国際調査報告の送付通知様式(PCT/ISA/220) 及び下記5を参照すること。	
国際出願番号 PCT/JPO0/05738	国際出願日 (日.月.年) 25.08.00	優先日 (日.月.年) 27.08.99
出願人(氏名又は名称) コマツ電子金属株式会社		

国際調査機関が作成したこの国際調査報告を法施行規則第41条(PCT18条)の規定に従い出願人に送付する。
この写しは国際事務局にも送付される。

この国際調査報告は、全部で 3 ページである。

☐ この調査報告に引用された先行技術文献の写しも添付されている。

1. 国際調査報告の基礎

a. 言語は、下記に示す場合を除くほか、この国際出願がされたものに基づき国際調査を行った。

☐ この国際調査機関に提出された国際出願の翻訳文に基づき国際調査を行った。

b. この国際出願は、ヌクレオチド又はアミノ酸配列を含んでおり、次の配列表に基づき国際調査を行った。

☐ この国際出願に含まれる書面による配列表

☐ この国際出願と共に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出された書面による配列表

☐ 出願後に、この国際調査機関に提出されたフレキシブルディスクによる配列表

☐ 出願後に提出した書面による配列表が出願時における国際出願の開示の範囲を超える事項を含まない旨の陳述書の提出があった。

☐ 書面による配列表に記載した配列とフレキシブルディスクによる配列表に記載した配列が同一である旨の陳述書の提出があった。

2. ☐ 請求の範囲の一部の調査ができない(第I欄参照)。

3. ☐ 発明の単一性が欠如している(第II欄参照)。

4. 発明の名称は ☐ 出願人が提出したものを承認する。

☒ 次に示すように国際調査機関が作成した。
シリコンウエハおよびその製造方法、シリコンウエハの評価方法

5. 要約は ☒ 出願人が提出したものを承認する。

☐ 第III欄に示されているように、法施行規則第47条(PCT規則38.2(b))の規定により国際調査機関が作成した。出願人は、この国際調査報告の発送の日から1カ月以内にこの国際調査機関に意見を提出することができる。

6. 要約書とともに公表される図は、

第 _____ 図とする。 ☐ 出願人が示したとおりである。

☒ なし

☐ 出願人は図を示さなかった。

☐ 本図は発明の特徴を一層よく表している。

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl. C 30 B 29/06, C 30 B 15/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. C 30 B 1/00-35/00, H 01 L 21/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2000年

日本国登録実用新案公報 1994-2000年

日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, 「si or silicon, n or nitrogen, wafer?, anneal?»

JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US, 5935320, A (WACKER SILTRONIC GESELLSCHAFT FÜR HALBLEITERMATERIALLIEN AG), 10. 8月. 1999 (10. 08. 99), 請求項2, 4, 第4欄第18-38行, 第5欄第1-57行 &EP, 0829559, A1&JP, 10-98047, A	1-5 6-8
Y	EP, 0915502, A2 (信越半導体株式会社), 12. 5月. 1999 (12. 05. 99), 第1欄第16行-第3欄第7行 &JP, 11-135514, A	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 10. 00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁



4 G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-80338, B2 (東芝セラミックス株式会社), 24. 12月. 1991 (24. 12. 91) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-208987, A (コマツ電子金属株式会社), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98) &US, 6056931, A	1-8

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2001 年 3 月 8 日 (08.03.2001)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 01/16409 A1

(51) 国際特許分類: C30B 29/06, 15/04

(21) 国際出願番号: PCT/JP00/05738

(22) 国際出願日: 2000 年 8 月 25 日 (25.08.2000)

(25) 国際出願の言語: 日本語

(26) 国際公開の言語: 日本語

(30) 優先権データ:
特願平11/241186 1999 年 8 月 27 日 (27.08.1999) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): コマツ
電子金属株式会社 (KOMATSU DENSHI KINZOKU
KABUSHIKI KAISHA) [JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県
平塚市四之宮2612番地 Kanagawa (JP).

(KOMIYA, Satoshi) [JP/JP]. 芳野史朗 (YOSHINO,
Shiro) [JP/JP]. 段島政善 (DANBATA, Masayoshi)
[JP/JP]. 林田広一郎 (HAYASHIDA, Kouichirou)
[JP/JP]; 〒254-0014 神奈川県平塚市四之宮2612番地
コマツ電子金属株式会社内 Kanagawa (JP).

(74) 代理人: 正林真之 (SHOBAYASHI, Masayuki); 〒171-
0022 東京都豊島区南池袋3丁目18番34号 池袋シティ
ハイツ701 Tokyo (JP).

(81) 指定国 (国内): JP, KR, SG, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (DE, IT).

添付公開書類:
— 国際調査報告書

2 文字コード及び他の略語については、定期発行される
各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語
のガイダンスノート」を参照。

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 小宮 聡

(54) Title: SILICON WAFER AND METHOD FOR MANUFACTURE THEREOF, AND METHOD FOR EVALUATION OF SILICON WAFER

(54) 発明の名称: シリコンウエハの製造方法

(57) Abstract: A method for producing a silicon ingot through pulling up a silicon single crystal according to the Czochralsky method, wherein the silicon single crystal is pulled up while being doped with nitrogen in such a condition as to form a part having a nitrogen content of 5×10^{13} atoms/cm³ to 1×10^{15} atoms/cm³. A silicon wafer having a nitrogen content of 5×10^{13} atoms/cm³ to 1×10^{15} atoms/cm³ which is suitable for being treated with heat in a non-oxidizing atmosphere is manufactured of an ingot produced by using the method. The method can be used for producing a silicon wafer being doped with nitrogen and having satisfactory characteristics for use in a semiconductor device.

(57) 要約:

窒素をドーピングしつつ、半導体デバイス用として十分な特性を備えたシリコンウエハを製造することができる方法を提供するために、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³ から 1×10^{15} atoms/cm³ となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造し、ここから窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³ から 1×10^{15} atoms/cm³ の範囲内にある非酸化性熱処理用シリコンウエハを切り出す。

WO 01/16409 A1

1

明細書

シリコンウエハの製造方法

技術分野

本発明は、例えば水素雰囲気高温熱処理(水素熱処理という)等の非酸化性熱処理に適した半導体デバイス製造用のシリコンウエハの製造方法に関する。

背景技術

チョクラルスキー法(以下、CZ法)により製造されたシリコンウエハ(CZ-シリコンウエハ)には、例えばLSTD, FPD, COPとして検出される空孔起因のボイド欠陥等が存在している。このような結晶欠陥は最終製品の品質に悪影響を及ぼすため、それを除去するためのものとして、水素雰囲気高温熱処理(水素熱処理または水素アニールとも呼ばれている)等の熱処理が施される場合がある。実際に、水素処理を施したCZ-シリコンウエハは、LSTD等として検出される空孔起因のボイド欠陥が消失し、優れた酸化膜耐圧特性を示すことが知られている(特公平3-80338号公報)。

しかしながら、水素熱処理の効果はウエハの極表面近傍のみに限られるという問題があったので、欠陥サイズが小さいほど水素熱処理による欠陥の消滅効果が大きいということに着目し、結晶育成中の欠陥発生温度帯の冷却速度を速くすることで欠陥サイズを微細化させ、これに水素熱処理を施すことで、それまでよりも深部に至るまで当該水素熱処理の効果を及ぼさせる方法が提案されている(特開平10-208987号公報)。

加えて、この方法で結晶直径増大に対応できるようにするために、欠陥の源と考えられる点欠陥(空孔)濃度を支配する V/G (V :引上速度、 G :融点近傍の結晶軸方向温度勾配)を最適化することで良質なウエハを実現する方法についても提案されている(特願平10-260666号)。

ところが最近、欠陥サイズ縮小化に関する別のアプローチとして、CZ-シリ

2

コン単結晶育成時に窒素を添加することにより欠陥のサイズが小さくなり、アニールに適したウエハの製造が可能であるということが報告されている（特開平10-98047号公報）。

しかしながら、融液から結晶中に窒素を添加した場合には、偏析現象によって結晶の長さ方向で窒素濃度が変化してしまうため、その影響による欠陥の不均一分布を招くというような問題がある。

更に、窒素を添加すると、確かに欠陥サイズが減少して高温アニールの効果を出しやすくさせることができるようになるが、その一方で欠陥密度は増加してしまうため、不十分な高温アニール条件では逆にウエハ品質の劣化を招く恐れがあるという問題もある。

要するに、上記の窒素を添加（窒素をドーブ）することにより欠陥サイズを縮小化したウエハというものが、果たして製品化に向くのか否かということについては、十分に検証されてはおらず、窒素をドーピングしたウエハというものが果たして半導体デバイス製造用のウエハとして使用することができるのか否かということについては、実際には明らかにされていないのである。

発明の開示

本発明は以上のような課題に鑑みてなされたものであり、その目的は、窒素をドーピングしてシリコンウエハを製造する方法において、半導体デバイス用として十分な特性を備えたシリコンウエハを製造することができるような製造条件を検証し、熱処理を施した後において半導体デバイス製造用のウエハとして好適な特性を備える窒素ドーブウエハを製造することができるようにすることにある。

本発明者らは、上記のような問題点に鑑み、詳細に成長条件について検討をした結果、熱処理を施した後においても先端の半導体デバイス用として十分に通用するような特性を備えたシリコンウエハの製造条件を見出し、本発明を完成するに至った。

より具体的に説明すると、本発明者らは、窒素がドーピングされたウエハ

(窒素ドーブウエハ) に対してゲート酸化膜耐圧特性を測定することによってウエハ特性の評価を行ったのであるが、この過程において、窒素ドーブウエハというものは、非酸化性雰囲気下において熱処理をした後においては、窒素ドーブを行わないウエハと比較すると T Z D B (Time Zero Dielectric Breakdown) 試験の結果は良好になる傾向にあるものの、高濃度に窒素をドーブした場合には、T D D B (Time Dependent Dielectric Breakdown) 試験の結果では異常が現れるようになるということを見出した。

また、本発明者らは、T Z D B 試験の結果が良好であるか否かということも T D D B 試験の結果で異常が現れるか否かということも、窒素ドーブウエハの窒素濃度に依存するが、同時に、T Z D B 試験の結果というものは、非酸化性熱処理を行うガスの種類（例えば、水素ガスであるかアルゴンガスであるか）によって異なる一方で、T D D B 試験の結果で異常が現れるようになる窒素濃度というのは、非酸化性熱処理を行うガスの種類によらず、ほぼ一定であることが推定できるような知見を得た。

そして、これらの知見は、本発明完成のために大いに貢献することとなり、本発明者らは、非酸化性雰囲気下で熱処理をした後において T D D B 試験の結果に異常が現れるようになる濃度である $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の濃度の窒素を含有する窒素ドーブウエハが、半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハとして好適であるということを本出願で初めて提示し、基本的にはこれを権利請求の内容としている。

また、窒素ドーブウエハをゲート酸化膜耐圧良品率 (GOI) によって評価をした場合には、表面では十分に水素熱処理の効果が表れており、しかもその効果は窒素ドーピング量とは無関係であったが、ある程度の深さの部分について評価をした場合には、酸化膜耐圧良品率は窒素濃度に対して依存性があり、窒素ドーピング量には上限と下限が存在し、半導体デバイス用製品として使用する場合には窒素濃度が所定の範囲内になければならないということが明らかになった。本発明の完成には、この知見も大いに貢献している。

なお、前述の特開平 10-98047 号公報においては「窒素濃度を少なくと

も $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 」とあるが、その根拠については何ら情報の開示がない。

より具体的には、本発明では以下のような方法及び半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハを提供する。

(1) 窒素濃度が $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内、好ましくは $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内、更に好ましくは $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内、更に好ましくは $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ から $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内にある半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ。

即ち、TZDBによるゲート酸化膜耐圧だけを考慮した場合には、良品の範囲としては窒素濃度が $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内 (TZDBによるゲート酸化膜耐圧良品率90%以上の範囲内)、好ましくは窒素濃度が $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ から $8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内 (TZDBによるゲート酸化膜耐圧良品率95%以上の範囲内) が相当であり、これに加えて定電流Tddbを考慮した場合には $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下であるということが必要になる。従って、結局、良品の範囲は、 $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲、 $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲、 $5 \times 10^{13} \text{ atoms/cm}^3$ から $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲、 $1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ から $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲、というように、4段階に分けられることとなり、これらは製造しようとする製品に応じて適宜選択される。

なお、熱処理用シリコンウエハの種類としては、水素雰囲気下で熱処理に供される水素熱処理用シリコンウエハ、アルゴン雰囲気下で熱処理に供されるアルゴン熱処理用シリコンウエハ、または水素やアルゴンの混合ガスの雰囲気下で熱処理に供される混合ガス熱処理用シリコンウエハなどがあるが、ウエハ表層の結晶欠陥を低減するための非酸化性加熱処理 (無酸素状態でのアニール処理) の全てが本発明の範囲に含まれる。

(2) チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンイン

ゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³ から 4×10^{14} atoms/cm³ となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法。特に、チョクラルスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、窒素をドーピングして、窒素濃度が 1×10^{14} atoms/cm³ から 4×10^{14} atoms/cm³ となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げて非酸化性熱処理用シリコンウエハ作製のシリコンインゴットを製造する方法。

本発明の一つの実施形態としては、上記のような半導体デバイス製造用の熱処理用シリコンウエハはチョクラルスキー法（CZ法）で製造する。この場合においては、チョクラルスキー法により、その一部分或いは全体の窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³ となるように窒素をドーピングしてシリコン単結晶を引上げ、シリコンインゴットを製造し、当該シリコンインゴットから窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15}$ atoms/cm³ の部分、好ましくは $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{14}$ atoms/cm³ の範囲にある部分を切り出し、半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ、特に水素熱処理用シリコンウエハもしくはアルゴンアニール用シリコンウエハとする。なお、CZ法を使用する場合には、融液に磁場をかける方式（MCZ法）も採用することができる。

また、窒素のドーピングのための方法は、結晶成長の際に炉内に通されるアルゴンガス中に窒素を混入させる方法や、窒化ケイ素を原料融液中に溶解させて引上げ単結晶中に窒素原子を導入する方法など、現在公知の全ての方法及び将来発見されるであろうあらゆる方法を使用することができる。

また、本発明の実施態様としては、以下のようなものを挙げることができる。

本発明に係る半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ（上記記載の非酸化性熱処理用シリコンウエハ）に対して水素熱処理もしくはアルゴンアニールが施されることによって製造された半導体デバイス製造用のシリコンウエハ。

仮想的な素子寿命が考慮されて窒素のドーピング量が調整された半導体デバイス製造用のシリコンウエハ。

窒素がドーピングされた熱処理ウエハ上の仮想的な素子寿命を計ることにより、当該窒素がドーピングされたウエハが半導体デバイス製造用のウエハとして使用できるか否かの判定を行うことを特徴とする、窒素がドーピングされたウエハの評価方法。

前記ウエハの仮想的な素子寿命を計る方法はT D D B試験法であることを特徴とする上記記載のウエハの評価方法。

なお、「仮想的な素子」というのは、T D D B試験法やT Z D B試験法を実施する際に作製されるような擬似的な素子構造のことを意味し、「仮想的な素子寿命」というのは、当該擬似的な素子構造の寿命のことを意味する。

図面の簡単な説明

図1は、添加窒素濃度と水素アニール後の酸化膜耐圧良品率との関係を表すグラフを示す図である。

図2は、添加窒素濃度と水素アニール後表層3 μ mを研磨除去した時の酸化膜耐圧良品率との関係を表すグラフを示す図である。

図3は、水素熱処理後のシリコンウエハの定電流T D D B試験の測定結果を示す図である。ここで、図3 (A)は、窒素ドーピングが行われていない正常な素子の定電流T D D B試験の測定結果を示す図であり、図3 (B)は、高濃度に窒素ドーピングが行われることによって異常が現れるようになった素子の定電流T D D B試験の測定結果を示す図である。

図4は、アルゴンアニールした窒素ドーピングウエハのT Z D B試験によるゲート酸化膜耐圧 (G O I) の測定結果を示す図である。この図4において、図4 (A)は研磨しない場合と、3 μ m研磨後の場合と、6 μ m研磨後の場合と、をそれぞれ重ねて表示した図であり、図4 (B)は、水素アニールを行った3 μ m研磨後の場合を示す図2との差異を分かりやすくするために、特に3 μ m研磨後の場合のデータだけを載せたものである。

図5は、アルゴンアニールした窒素ドーピングウエハの定電流T D D B試験の結果を示した図である。特に図5 (A) ~ 図5 (D)は、窒素を全くドーピング

しない状態 (図 5 (A)) から、 $5 \times 10^{13} \text{atoms/cm}^3$ (図 5 (B))、 $1 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ (図 5 (C))、 $1.13 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ (図 5 (D)) と窒素濃度を上げていった場合の定電流 TDD B 試験の結果を示した図である。

図 6 は、アルゴンアニールした窒素ドーピングウエハの定電流 TDD B 試験の結果を示した図である。特に図 6 (A) ~ 図 6 (C) は、 $1.64 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ (図 6 (A))、 $5.82 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ (図 6 (B))、 $1.37 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ (図 6 (C)) と窒素濃度を上げていった場合の定電流 TDD B 試験の結果を示した図である。図 6 (D) は、窒素を $5.82 \times 10^{14} \text{atoms/cm}^3$ および $1.37 \times 10^{15} \text{atoms/cm}^3$ の濃度でドーピングしたウエハを、それぞれ水素アニールおよびアルゴンアニールしたものを重ねて表示したものを示した図である。

図 7 は、図 5 (A) ~ 図 6 (C) のものを重ねて表示した図である。

図 8 は、CZ 法により引上げた場合の引上げ単結晶中の窒素濃度の変化を示した図である。

発明を実施するための最良の形態

実験例として、本発明者らは、種々の条件で育成した CZ-シリコン単結晶からシリコンウエハを切り出し、鏡面研磨加工を施した後に水素アニールを施し、ウエハ深さ方向の欠陥消滅効果について調査をした。

<単結晶の育成>

結晶はドーパントとしてボロンを添加した直径 200 mm、p 型、結晶方位 $\langle 100 \rangle$ で、欠陥挙動を左右する因子の V/G1 および V×G2 をそれぞれ $0.13 \sim 0.4 \text{ mm}^2/\text{min}^\circ\text{C}$ 、 $0.5 \sim 10^\circ\text{C}/\text{min}$ の範囲で育成した

(V: 引上速度、G1: 固液界面近傍の温度勾配、G2: 欠陥形成温度帯の温度勾配)。

<窒素のドーピング>

このようなシリコン単結晶インゴットの育成に際し、窒素濃度が 4.9×1

$0^{13} \sim 1.24 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ となるように窒素を添加した。また、比較として、窒素添加なしの結晶も用意した。

ここで、窒素の添加は、窒素ガスをCZ炉内に導入する方法や表面に窒化ケイ素膜を形成したウエハを原料シリコンに混入する方法（特開平5-294780号公報）によって行った。

<窒素濃度の定量>

窒素濃度の定量は、SIMSによる測定が可能な部分についてはSIMSで測定を行うことによって定量し、SIMSによる測定が不可能な部分については、SIMSによって測定された部分から所定の計算式を用いて算出を行うことによって定量した。

より具体的には、SIMS（Cameca製 IMF-6F型）により、窒素の定量の検出下限値（ $\sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ ）よりも十分大きな濃度を有する結晶直胴最尾部（固化率約90%）に対して定量を行なった。

この場合において、窒素の入っていないFZ法で育成したシリコン結晶をブランクとし、試料交換時に入った大気からの窒素ガス残留による計測値への外乱が無いことを確認した。また、窒素をイオン注入することによって形成した、窒素濃度が既知の標準試料で校正して、定量をした。

SIMSによる測定ができない位置での窒素濃度は、以下の計算式により算出した。

$$C_s = k C_o (1 - L)^{k-1}$$

C_s : 結晶中の不純物濃度、 C_o : 初期の融液中の不純物濃度、 L : 固化率

K : 窒素の偏析係数は業界で良く使われているYatsurugi, et.al

(1973) J. Electrochem. Soc. 120. 975. の文献から0.0007とした。

上記の計算式は、融液シリコン中の窒素不純物が結晶に取り込まれる濃度を、不純物固有の偏析係数 k を用いて表したものである。

なお、上記式は、偏析現象を表わす式である。そして、偏析現象によれば、

結晶の成長とともに不純物濃度（窒素濃度）は増加していき、結晶直胴最尾部では高濃度になり、SIMSの窒素の定量の検出下限値（ $\sim 1 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ ）を超えることとなる。

このようなことから、本実施例においては、結晶直胴最尾部（固化率約 90 %）でSIMSにより窒素濃度を計測することとし、その値を用いて、各結晶位置における濃度を上記の式から算出するようにしたのである。

<ウエハの熱処理>

上述のようにして窒素をドーピングし、定量したウエハに対して水素熱処理（水素アニール）およびアルゴンアニールを施した。水素アニール条件およびアルゴンアニールは、一般的な $1200^\circ\text{C} \times 1$ 時間の処理とし、それぞれ水素熱処理直後及びアルゴンアニール直後の状態と、水素処理後表層 $3 \mu\text{m}$ を除去した状態及びアルゴンアニール後表層 $3 \mu\text{m}$ を除去した状態と、でゲート酸化膜耐圧特性（GOI）を調べた。

<水素熱処理（水素アニール）ウエハの評価>

[ゲート酸化膜耐圧（GOI）]

ゲート酸化膜耐圧はウエハ上にMOS構造を形成し、そこに電圧を印加して測定するものである。そして、 $3 \mu\text{m}$ 研磨後のゲート酸化膜耐圧を測定する場合には、ウエハ表面を $3 \mu\text{m}$ ほど研磨した後に、そこにMOS構造を形成して電圧を印加して測定をする。

[TZDB（Time Zero Dielectric Breakdown）試験]

まず、TZDBによるゲート酸化膜耐圧を測定するに際して、この実験例で採用した測定方法では、ゲート電極として 10 mm^2 のポリシリコン電極を採用し、ステップ電圧印加法で電圧を印加した。また、酸化膜厚は 25 nm である。更に、測定温度は室温（ 25°C ）であり、耐圧判定電流は $10 \mu\text{A}$ である。

その結果、図1に示されるように、水素処理直後の酸化膜耐圧良品率は、窒素濃度や育成条件に依らず殆ど100%となった。

しかしながら、水素処理後、表層 $3 \mu\text{m}$ を除去してから酸化膜耐圧の検査を行ってみると、図2に示されるように、 $6 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ までは窒素濃度

10

の増加とともに良品率が増加していくが、それ以上になると良品率は却って低下してしまうということが判った。

ここで、デバイスの高集積化に伴って重要度を増しているウエハ表層(デバイス活性層)の完全性を考慮すれば、表層から $3\ \mu\text{m}$ の深さでの酸化膜耐圧良品率は少なくとも90%は維持する必要がある。

そして、図2より、酸化膜耐圧良品率を90%以上にするためには、窒素濃度が $5 \times 10^{13} \sim 1 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲内にある必要があるということが判り、製品として更に好ましいとされる酸化膜耐圧良品率95%以上を達成するためには $1 \times 10^{14} \sim 8 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ の範囲に窒素濃度を設定する必要があることが判る。

[定電流TDD B (Time Dependent Dielectric Breakdown) 試験]

定電流TDD Bは、電流を一定になるように、所定時間経過後の酸化膜の破壊を素子に加わった電圧変化で見るものである。測定に際しては、酸化膜耐圧の検査と同様に、MOS構造を形成する。

測定に際して、この実験例で採用した測定方法では、電極として 1 mm^2 のポリシリコン電極を採用した。また、酸化膜厚は 25 nm である。更に、測定温度は 125°C であり、印加電流密度は 50 mA/cm^2 であり、判定電界は 4 MV/cm である。

定電流TDD Bを測定した場合において、正常な素子は、100秒を超えたあたりで瞬間的な破壊が生じる。ところが、異常な素子の場合には、瞬間的な破壊が生じず、経時的な破壊が生じるために、100秒経過前から徐々に破壊が進む。このため、判定電界の設定値により、結果として、100秒経過後にも破壊が生じたように観察される。このため、定電流TDD Bの測定結果をグラフにすると、正常な素子については一定時間の経過時(この場合にはほぼ100秒)のところにプロットが密集し、そこ以外にプロットが打たれることはないが(図3(A)参照)、異常な素子の場合には、そこ以外の100秒経過時から離れた場所にもプロットが打たれることになる(図3(B)参照)。

熱処理ウエハにおいてこのような異常が発生するのは、窒素をドーピングし

1 1

ないウエハを熱処理したものには見られないものであり（図3（A）参照）、窒素を高濃度にドーピングしたウエハを熱処理したものに対して現れる特有の現象である。

なお、TDD B試験は半導体デバイスの信頼性試験の一種であって、素子の疲労に対する耐性の定常性の指標となるものである。そして、TDD B試験は、試験対象となるウエハから製造される半導体デバイスの寿命の安定性を推測するための仮想的なデータを提供するものであると把握することもできる。

この実験例においては、水素熱処理後の各ウエハにおいて、研磨しない状態の定電流TDD Bと3 μ m研磨後の定電流TDD Bを測定した。

その結果、以下の表に示されるようなデータが得られた。

1 2

[表 1]

評価項目 窒素濃度 (atoms/cm ³)	TDDB異常率 %
0	0
0	0
0	0
0	0
5.00E+13	0
5.10E+13	0
6.30E+13	0
1.13E+14	0
1.41E+14	0
1.51E+14	0
1.64E+14	0
4.97E+14	21.6
5.82E+14	7.35
6.48E+14	29.7
1.26E+15	5.41
1.37E+15	8.82

[表 2]

窒素濃度 (atoms/cm ³)	評価項目 TDDB異常率 %
0	0
0	0
0	0
0	0
5.00E+13	0
5.10E+13	0
6.30E+13	0
1.13E+14	0
1.41E+14	0
1.51E+14	0
1.64E+14	0
4.97E+14	18.9
6.48E+14	8.11
8.61E+14	13.5
1.12E+15	10.8
1.26E+15	8.11

ここで、表 1 は研磨しない状態における窒素濃度と定電流 TDDB 異常率の関係を、表 2 は 3 μ m 研磨後における窒素濃度と定電流 TDDB 異常率の関係を示している。これらの表に示されるように、定電流 TDDB が正常値を示すのは、窒素濃度が 4×10^{14} atoms/cm³ 以下の場合である。従って、上記の酸化膜耐圧の条件にこの要件を加えることにより、窒素がドーピングされた結晶最適条件というのは、窒素濃度が 5×10^{13} atoms/cm³ から 4×10^{14} atoms/cm³ の範囲内にある熱処理用シリコンウエハであって、特に、窒素濃度が 1×10

$^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ から $4 \times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ の範囲内にある熱処理用シリコンウエハであるということになる。

＜アルゴンアニールウエハの評価＞

[T Z D B (Time Zero Dielectric Breakdown) 試験]

T Z D B 試験によるゲート酸化膜耐圧 (G O I) の測定は、水素アニールの場合と同じ条件で行った。ただ、アルゴンアニールの場合は、 $6\mu\text{m}$ 研磨後のゲート酸化膜耐圧も測定した。結果を図 4 に示す。なお、この図 4 において、図 4 (A) は研磨しない場合と、 $3\mu\text{m}$ 研磨後の場合と、 $6\mu\text{m}$ 研磨後の場合と、をそれぞれ重ねて表示しているが、図 4 (B) は、水素アニールを行った $3\mu\text{m}$ 研磨後の場合を示す図 2 との差異を分かりやすくするために、特に $3\mu\text{m}$ 研磨後の場合のデータだけを載せたものである。

この図 4 から明らかなように、窒素をドーピングしたウエハは、窒素をドーピングしないウエハよりも、T Z D B 試験に係るゲート酸化膜耐圧特性に優れ、また、水素アニールを行った後の $3\mu\text{m}$ 研磨後のウエハのような明確な上限は観察されない。従って、窒素をドーピングしたウエハに対してアルゴンアニールしたものは、T Z D B 試験の上では窒素濃度についての上限らしいものが存在しないか、或いは水素アニールの場合の上限値である窒素濃度 $1 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ よりもかなり上のところに上限値が存在するということになる。更には、図 4 (A) から明らかなように、アルゴンアニールしたものは、 $3\mu\text{m}$ 研磨後のものも $6\mu\text{m}$ 研磨後のものも、T Z D B 試験の結果にそれほどの差異がない。

[定電流 T D D B (Time Dependent Dielectric Breakdown) 試験]

定電流 T D D B 試験も、T Z D B 試験のときと同様に、水素アニールの場合と同じ条件で行った。結果を図 5 ～ 図 7 に示す。

図 5 及び図 6 は、窒素を全くドーピングしない状態 (図 5 (A)) から、 $5 \times 10^{13}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 5 (B))、 $1 \times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 5 (C))、 $1.13 \times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 5 (D))、 $1.64 \times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 6 (A))、 $5.82 \times 10^{14}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 6 (B))、 $1.37 \times 10^{15}\text{atoms}/\text{cm}^3$ (図 6 (C)) の窒素濃度のウエハについて、定電流 T D D B 試験の結果を示す。

0.15 atoms/cm^3 (図6 (C)) と窒素濃度を上げていった場合の定電流TDD B試験の結果を示したものである。

これらの図から明らかなように、窒素濃度 $1.64 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (A)) のときまではプロットの密集状態に変化は現れないが、窒素濃度 $5.82 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (B)) および $1.37 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (C)) のときには、異常な素子に特有のプロットの外れが、100秒よりもかなり後のところにも見られるようになってくる。

なお、図6 (D) には、窒素を $5.82 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ および $1.37 \times 10^{15} \text{ atoms/cm}^3$ の濃度でドーピングしたウエハを、それぞれ水素アニールおよびアルゴンアニールしたものを重ねて表示したものを示している。また、図7には、図5 (A) ~ 図6 (C) のものを重ねて表示したものを示している。

このような結果から、窒素ドーブウエハをアルゴンアニールしたものについては、定電流TDD B試験を行った結果の上では、窒素濃度 $1.64 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (A)) ~ $5.82 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (B)) の間に上限が存在するものと考えられ、これは水素アニールしたものについて定電流TDD B試験を行った結果の上で上限とされた $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ (図6 (D)) の値と近いところに存在する。

このようなことから、窒素ドーブウエハを水素アニールしたものとアルゴンアニールしたものについては、TZDB試験の結果の上では大きな差異が見られるものの、定電流TDD B試験の結果の上では殆ど差異は見られないということが分かる。

そして、半導体デバイス用のシリコンウエハ (半導体デバイス製造用のシリコンウエハ) としては、TDD B試験による結果も大いに考慮しなければならないことから、水素アニールやアルゴンアニールの対象とされる非酸化性熱処理用の窒素ドーブウエハとしては、いずれも、定電流TDD B試験の結果によって上限とされた $4 \times 10^{14} \text{ atoms/cm}^3$ 以下の濃度で窒素を含むものでなければならないということが分かる。

図8は、CZ法により引上げた場合の引上げ単結晶中の窒素濃度の変化を示

16

した図である。この図8において、横軸は、単結晶インゴットの材料であるポリシリコン素材の投入量全体を1とした場合の固化率を示し、縦軸は窒素濃度を示す。図中、(a)は初期濃度が 2×10^{14} の場合の曲線を、(b)は初期濃度が 1×10^{14} の場合の曲線を、(c)は初期濃度が 5×10^{13} の場合の曲線を示している。

この図8より明らかなように、窒素の偏析現象に伴い、引上げられたシリコンインゴットのテール側のほう（グラフの上に、対応するシリコンインゴットの形状を示してある）が窒素濃度が高くなっている。

産業上の利用可能性

以上説明したように、本発明によれば、窒素がドーピングされたシリコンウエハにおいて、製品として優れたウエハ特性を示すものを提供することができる。

17

請求の範囲

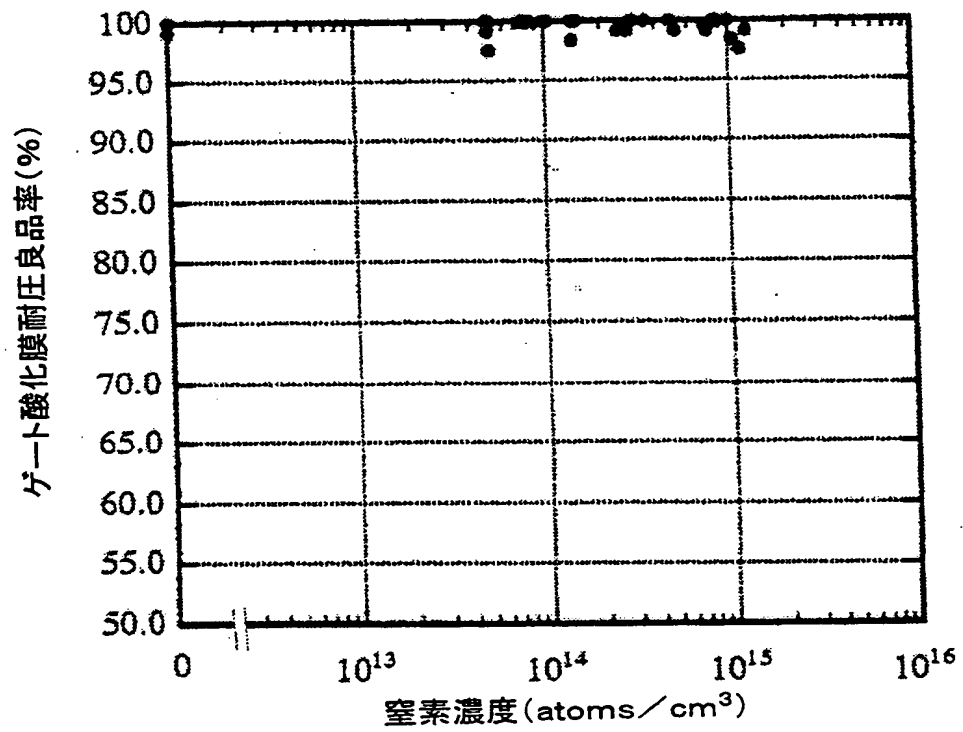
1. 窒素濃度が $5 \times 10^{13} \text{atoms} / \text{cm}^3$ から $1 \times 10^{15} \text{atoms} / \text{cm}^3$ の範囲内にある半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ。
2. 窒素濃度が $5 \times 10^{13} \text{atoms} / \text{cm}^3$ から $4 \times 10^{14} \text{atoms} / \text{cm}^3$ の範囲内にある半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ。
3. 水素熱処理用シリコンウエハもしくはアルゴンアニール用シリコンウエハである請求の範囲第1項または第2項記載の半導体デバイス製造用の非酸化性熱処理用シリコンウエハ。
4. チョクラスキー法によりシリコン単結晶を引上げてシリコンインゴットを製造する方法において、
窒素をドーピングして、窒素濃度が $5 \times 10^{13} \text{atoms} / \text{cm}^3$ から $1 \times 10^{15} \text{atoms} / \text{cm}^3$ となる部分を形成する条件でシリコン単結晶を引上げて非酸化性熱処理用シリコンウエハ作成用のシリコンインゴットを製造する方法。
5. 請求の範囲第1項から第3項いずれか記載の非酸化性熱処理用シリコンウエハに対して水素熱処理もしくはアルゴンアニールが施されることによって製造された半導体デバイス製造用のシリコンウエハ。
6. 仮想的な素子寿命が考慮されて窒素のドーピング量が調整された半導体デバイス製造用のシリコンウエハ。
7. 窒素がドーピングされた熱処理ウエハ上の仮想的な素子寿命を計ることにより、当該窒素がドーピングされたウエハが半導体デバイス製造用のウエハとして使用できるか否かの判定を行うことを特徴とする、窒素がドーピングさ

れたウエハの評価方法。

8. 前記ウエハの仮想的な素子寿命を計る方法はT D D B試験法であることを特徴とする請求の範囲第7項記載のウエハの評価方法。

1 / 8

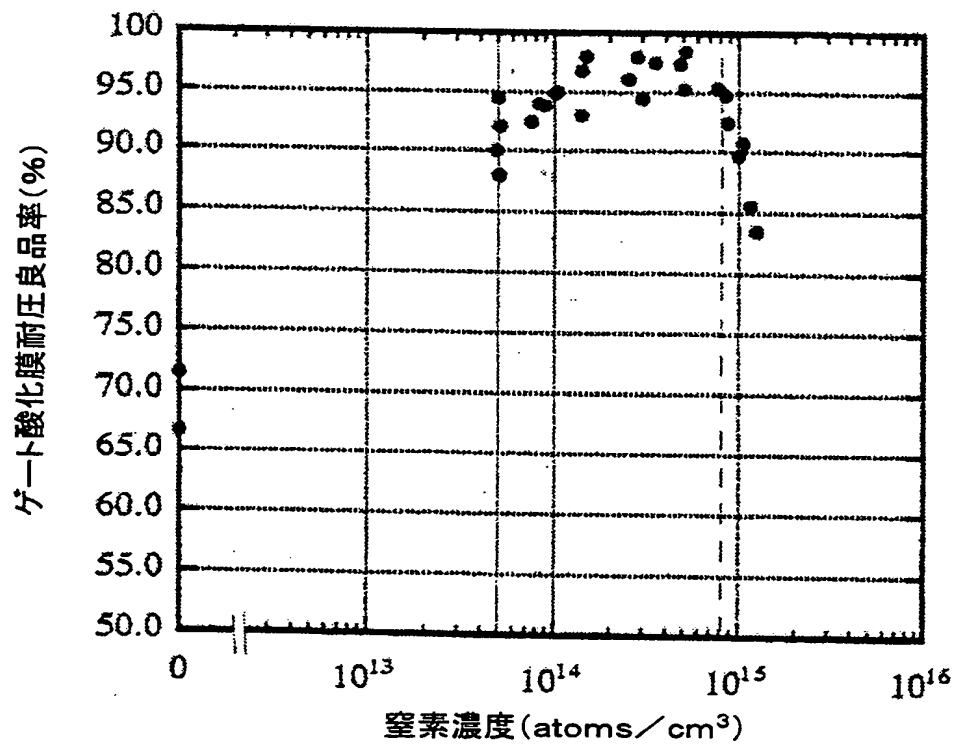
図 1



添加窒素濃度と水素アニール後の酸化膜耐圧良品率
との関係

2 / 8

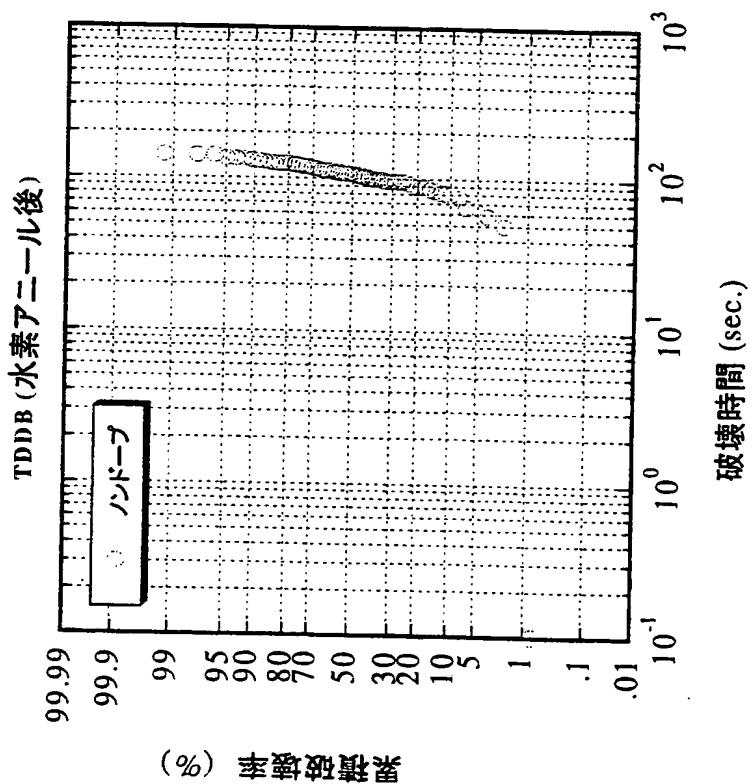
図 2



添加窒素濃度と水素アニール後表層3 μ mを研磨
除去した時の酸化膜耐圧良品率との関係

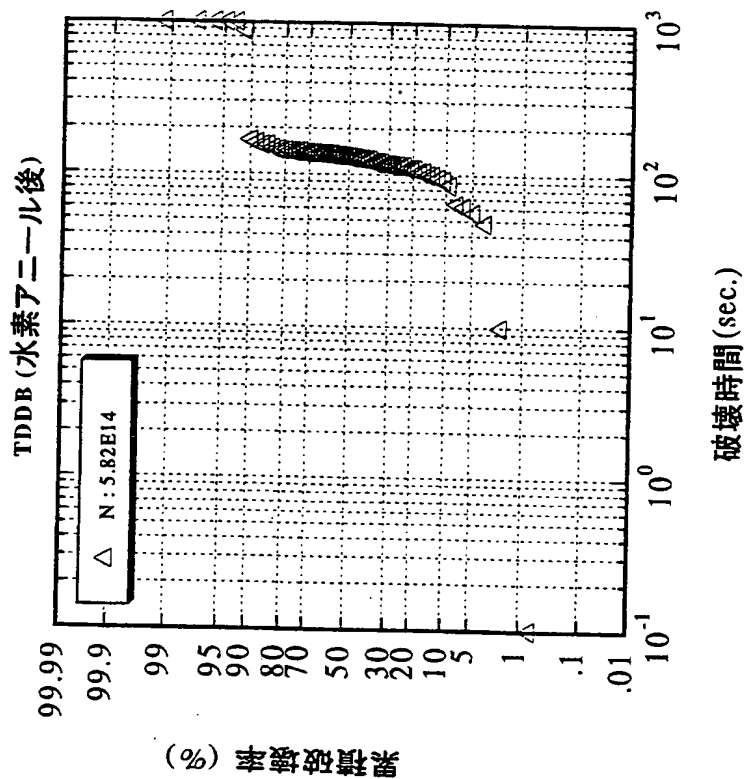
図 3

(A) 水素アニール(ノンドープ)



(B)

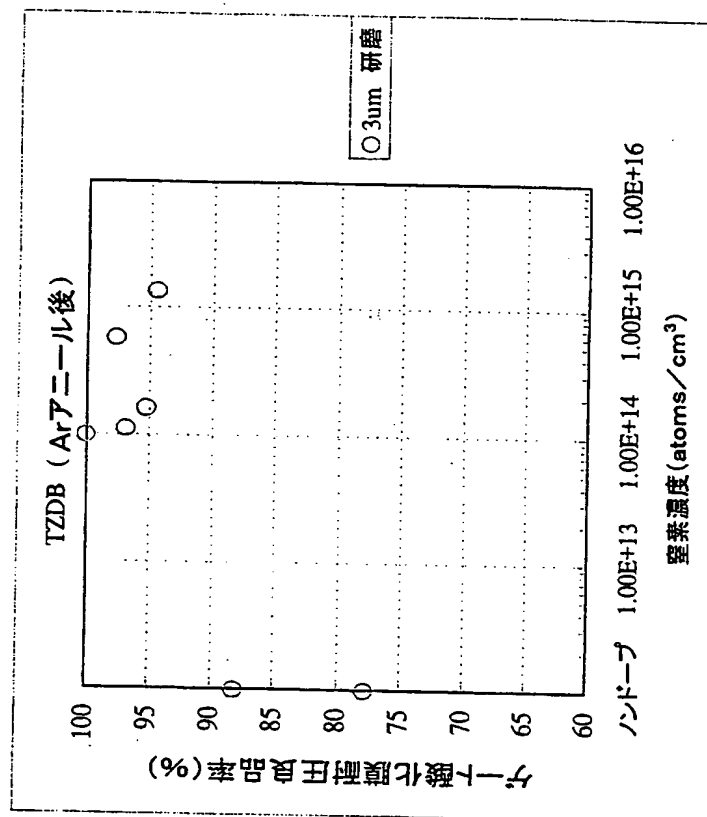
水素アニール (N = 5.82E14)



4 / 8

図 4

(B)



(A)

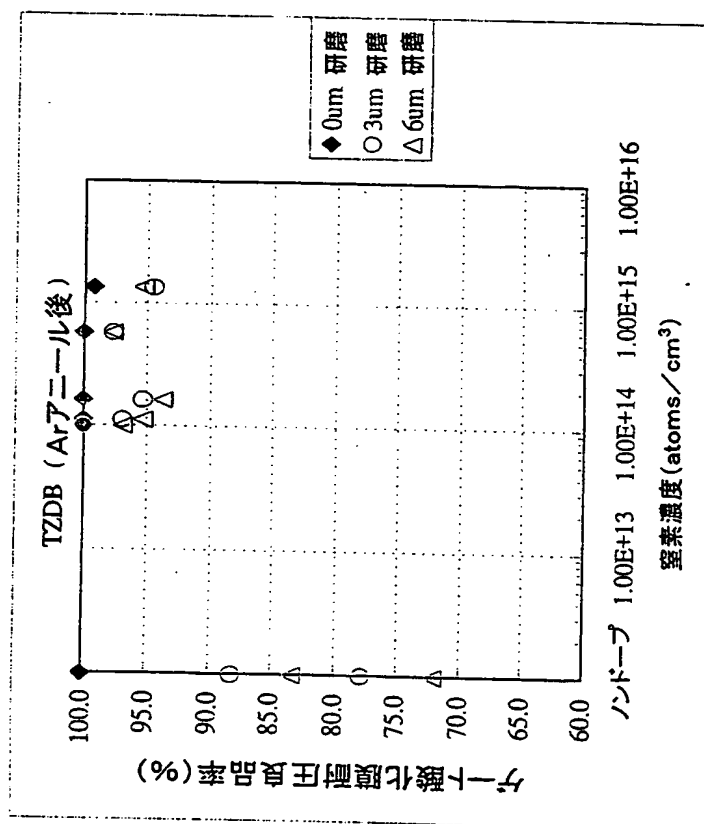
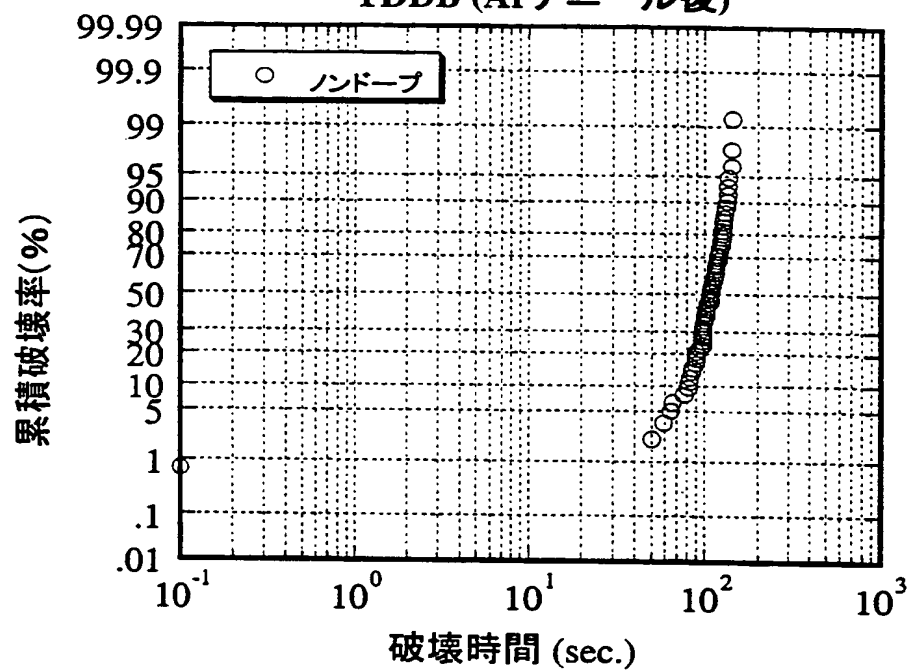


图 5

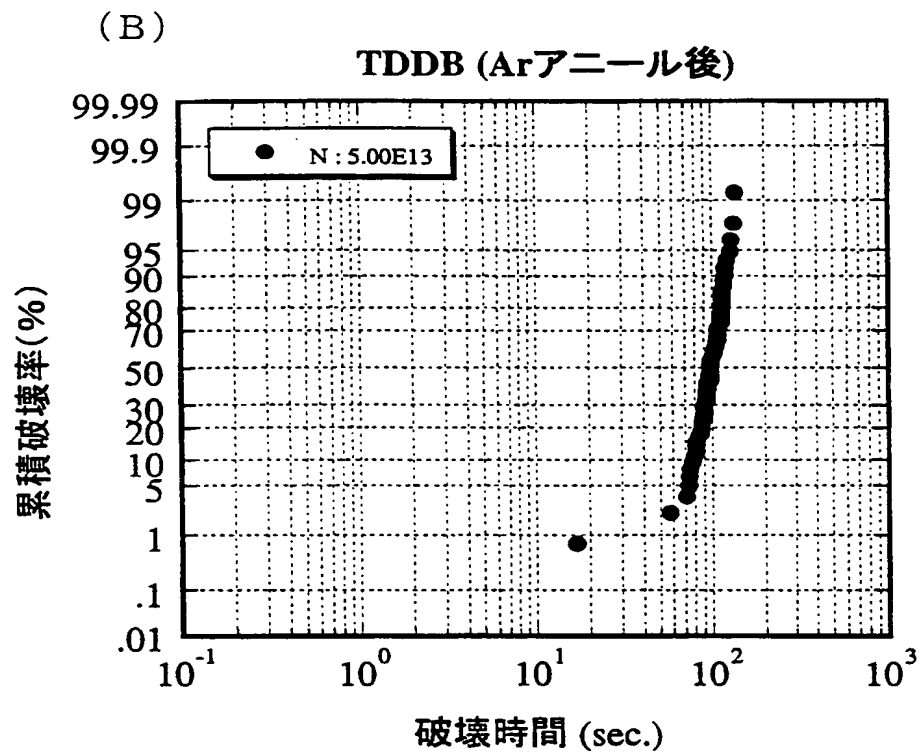
(A)

TDDDB (Arアニール後)



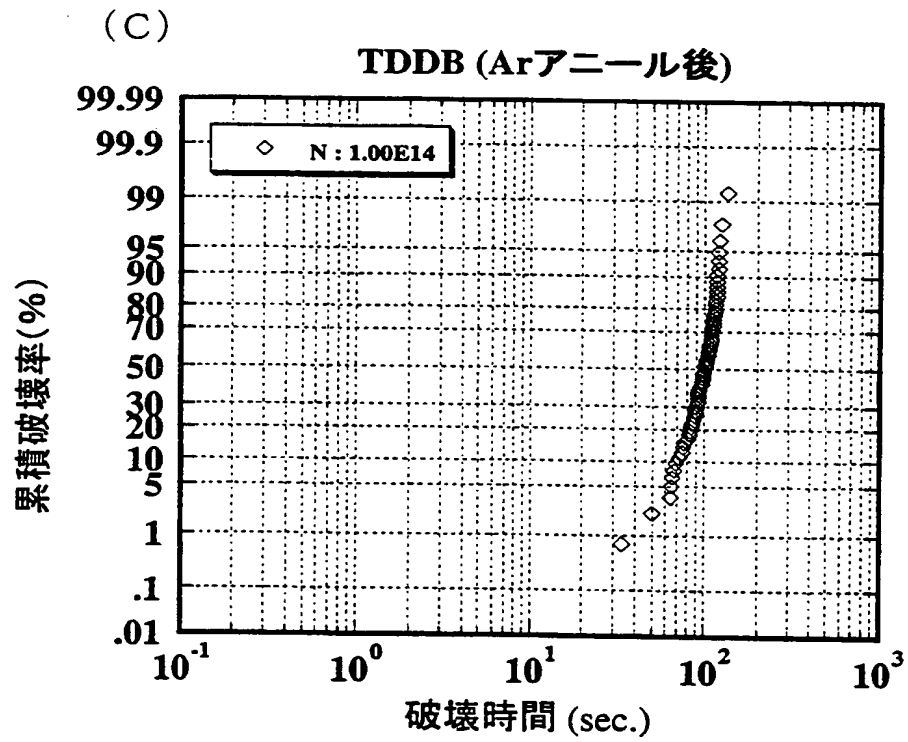
5 / 1 / 8

図 5



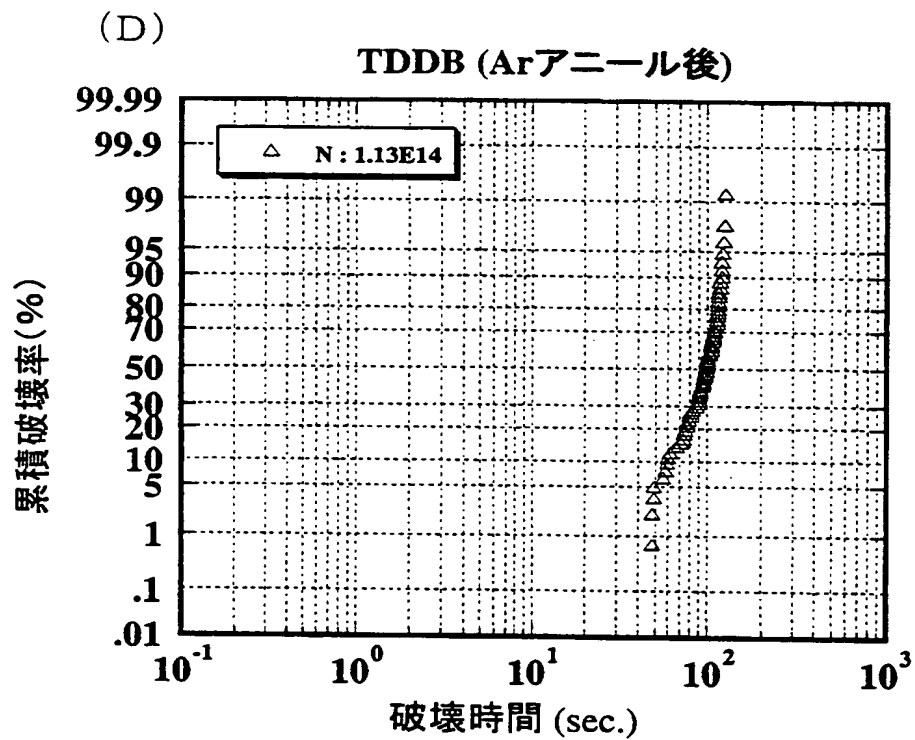
5 / 2 / 8

図 5



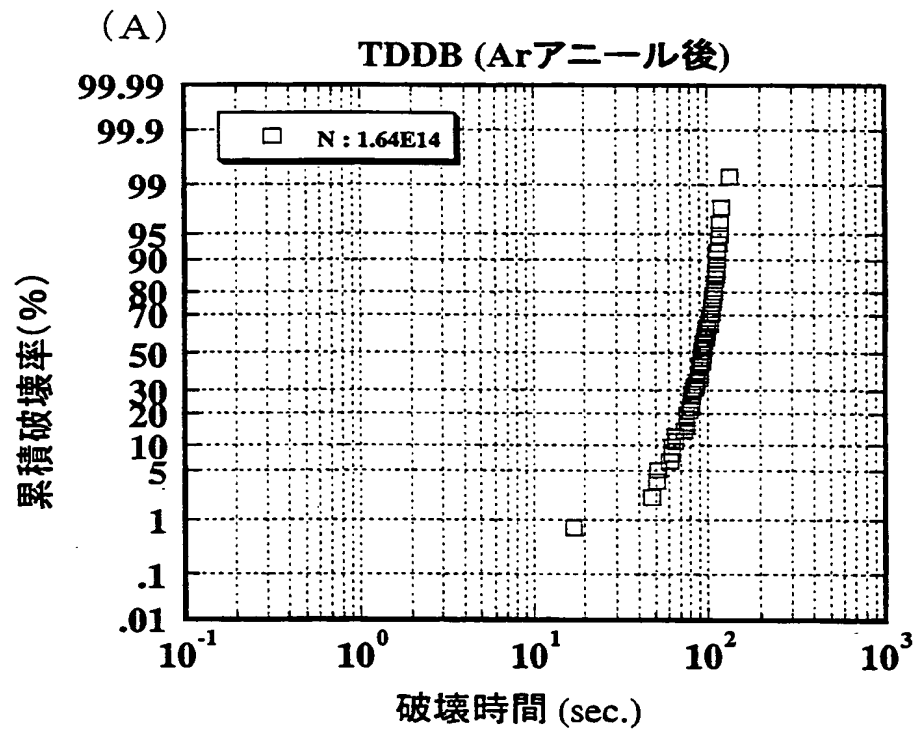
5 / 3 / 8

図 5



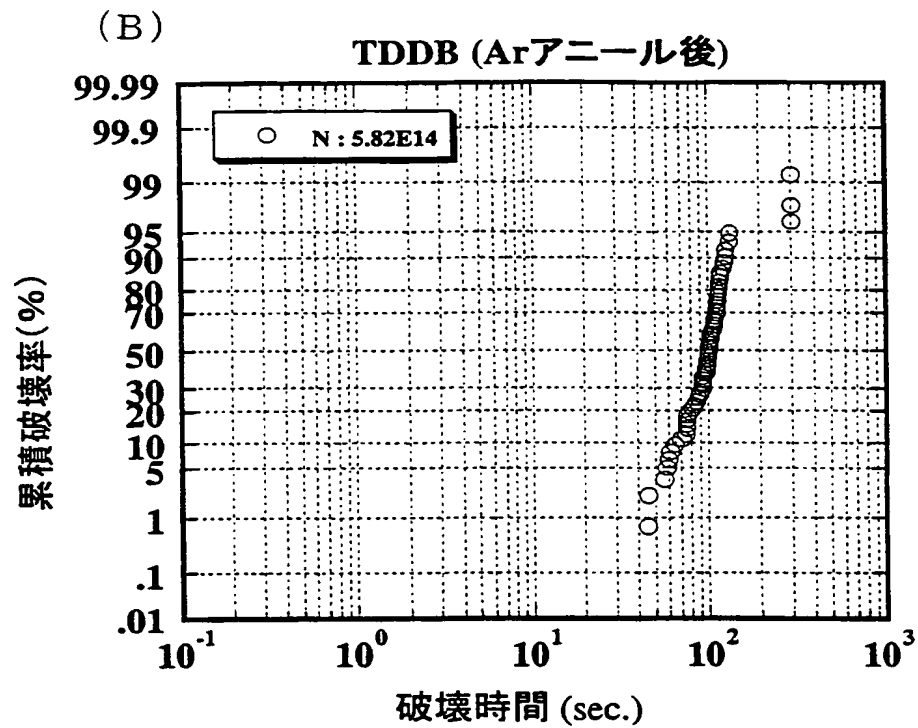
6 / 8

図 6



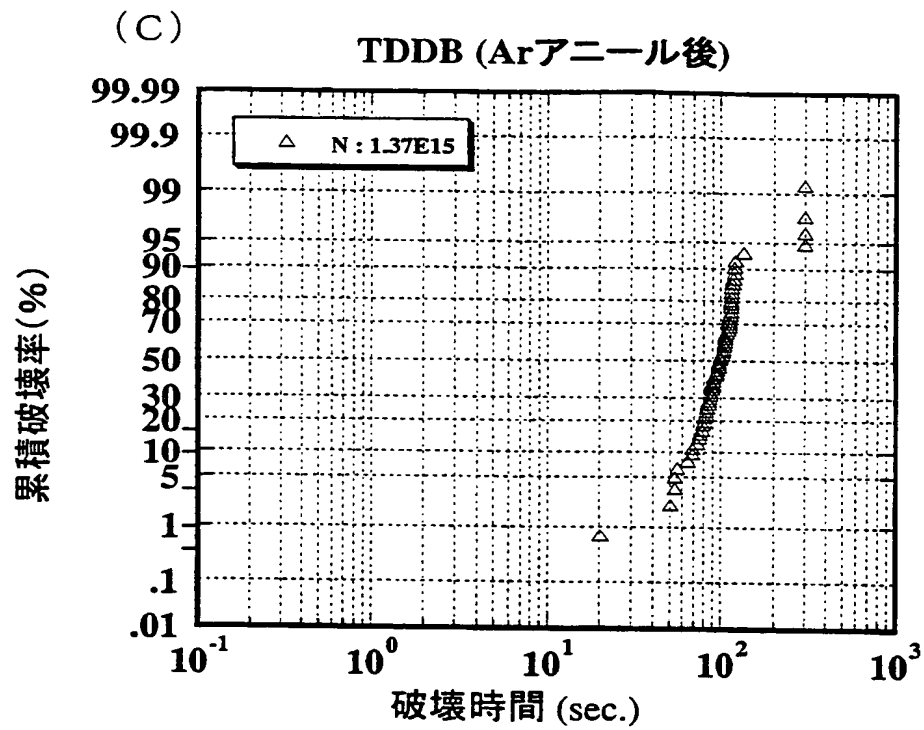
6 / 1 / 8

図 6



$6 \div 2 \div 8$

图 6



6 / 3 / 8

図 6

(D) Arアニールと水素アニールの対比

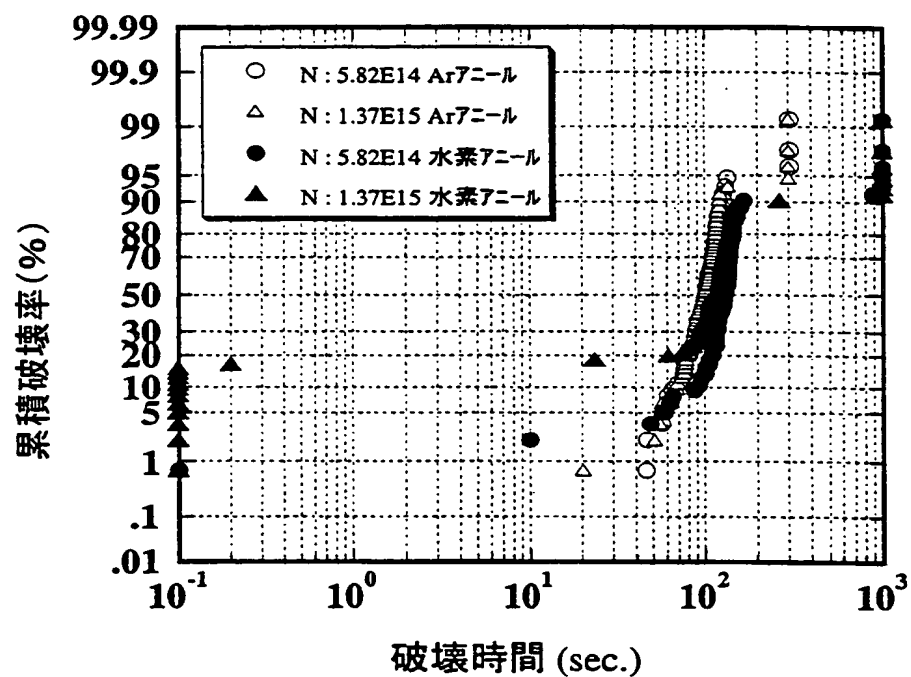


図 7

アニール条件 : 1200C, 1.0hr in 100% Ar

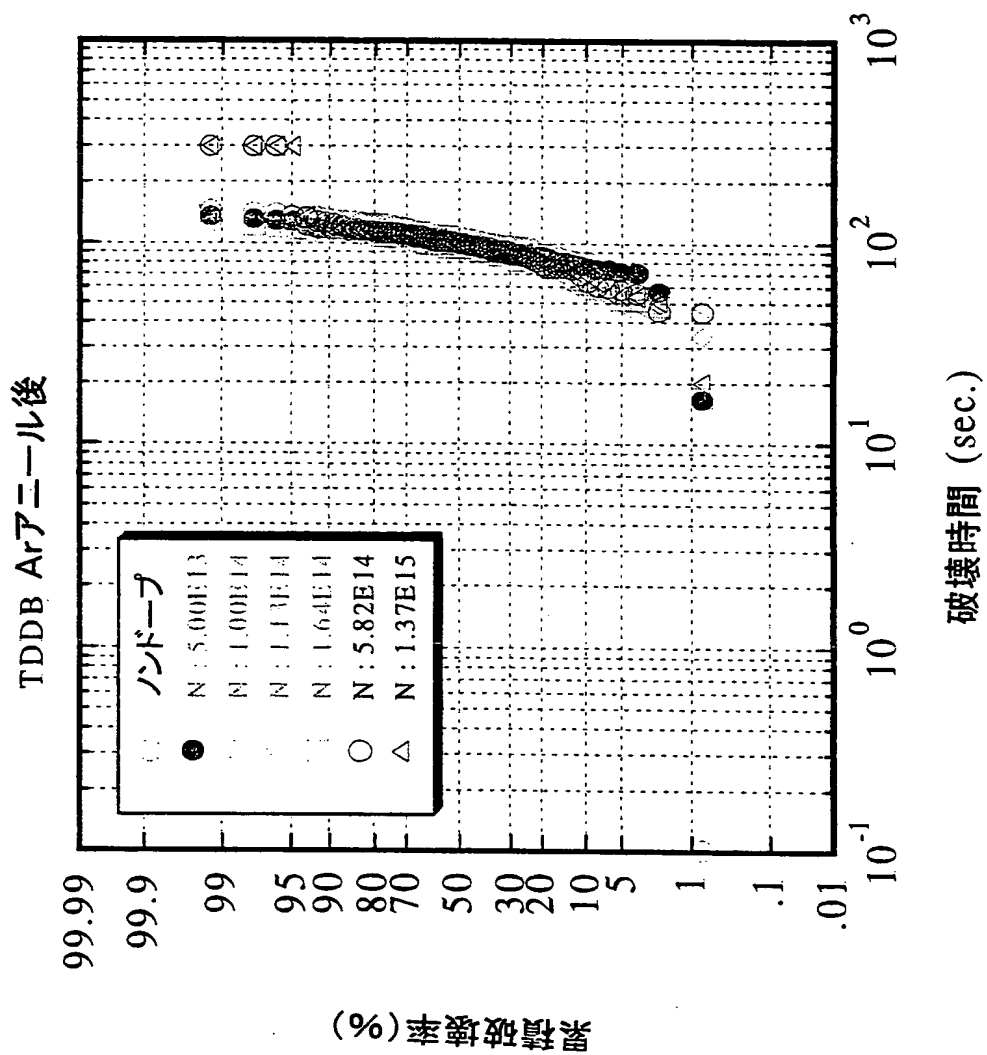
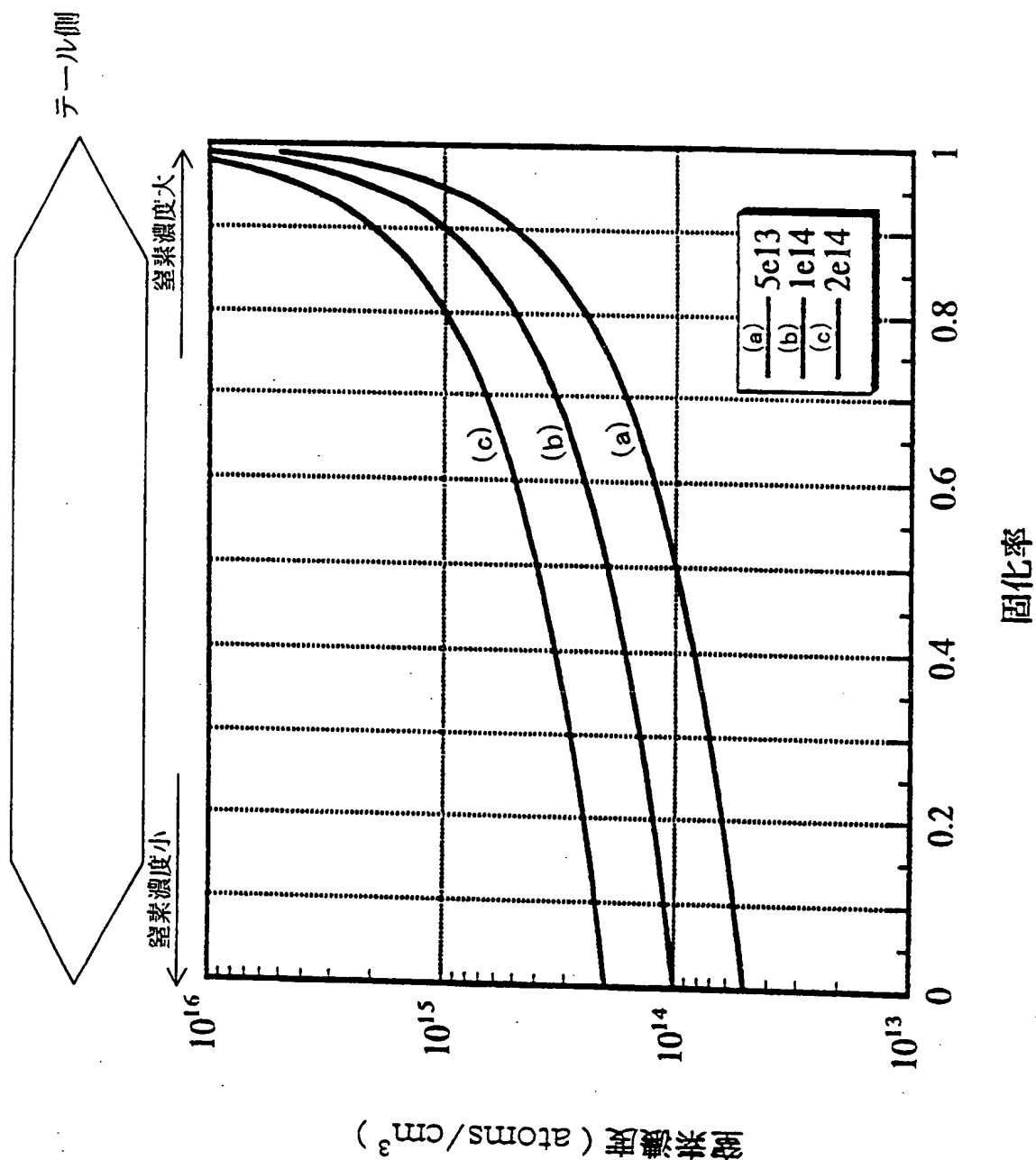


図 8



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP00/05738

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
Int.Cl⁷ C30B29/06, C30B15/04

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C30B1/00-35/00, H01L21/322

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched
Jitsuyo Shinan Koho 1926-1996 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2000
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2000 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2000

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
CAS ONLINE, "si or silicon, n or nitrogen, wafer?, anneal?"
JICST FILE

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US, 5935320, A (WACKER SILTRONIC GESELLSCHAFT FÜR HALBLEITERMATERIALLIEN AG), 10 August, 1999 (10.08.99), Claims 2, 4; Column 4, lines 18 to 38; Column 5, lines 1 to 57 & EP, 0829559, A1 & JP, 10-98047, A	1-5 6-8
Y	EP, 0915502, A2 (Shin Etsu Handotai Co., Ltd.), 12 May, 1999 (12.05.99), Column 1, line 16 to Column 3, line 7 & JP, 11-135514, A	6-8
A	JP, 3-80338, B2 (TOSHIBA CERAMICS CO., LTD.), 24 December, 1991 (24.12.91) (Family: none)	1-8
A	JP, 10-208987, A (Komatsu Electronic Metals Co., LTD.), 07 August, 1998 (07.08.98) & US, 6056931, A	1-8

☐ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents: "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance "E" earlier document but published on or after the international filing date "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified) "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art "&" document member of the same patent family
---	--

Date of the actual completion of the international search
12 October, 2000 (12.10.00)

Date of mailing of the international search report
24 October, 2000 (24.10.00)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B29/06, C30B15/04

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. ⁷ C30B1/00-35/00, H01L21/322

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1926-1996年
 日本国公開実用新案公報 1971-2000年
 日本国登録実用新案公報 1994-2000年
 日本国実用新案登録公報 1996-2000年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

CAS ONLINE, 「si or silicon, n or nitrogen, wafer?, anneal?»

JICST科学技術文献ファイル

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US, 5935320, A (WACKER SILTRONIC GESELLSCHAFT FÜR HALBLEITERMATERIALLIEN AG), 10. 8月. 1999 (10. 08. 99), 請求項2, 4, 第4欄第18-38行, 第5欄第1-57行 &EP, 0829559, A1&JP, 10-98047, A	1-5 6-8
Y	EP, 0915502, A2 (信越半導体株式会社), 12. 5月. 1999 (12. 05. 99), 第1欄第16行-第3欄第7行 &JP, 11-135514, A	6-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
 「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
 「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
 「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
 「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
 「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
 「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
 「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

12. 10. 00

国際調査報告の発送日

24.10.00

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁



4G

2927

電話番号 03-3581-1101 内線 3416

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 3-80338, B2(東芝セラミックス株式会社), 24. 12月. 1991 (24. 12. 91) (ファミリーなし)	1-8
A	JP, 10-208987, A(コマツ電子金属株式会社), 7. 8月. 1998 (07. 08. 98) &US, 6056931, A	1-8